

042205

511, 826.

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106554 A1(51) 国際特許分類:
C08L 23/08,
C08K 3/22, 5/3495, 5/053, H01B 3/44

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06987

(22) 国際出願日: 2003年6月3日 (03.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-173489 2002年6月14日 (14.06.2002) JP
特願2002-335717
2002年11月19日 (19.11.2002) JP

(KIMURA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 守屋 悟 (MORIYA, Satoru) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山口 昌賢 (YAMAGUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 河内 秀史 (KAWACHI, Hideshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区 東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上原 完 (UEHARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木村 友彦

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, POLYMER COMPOSITION, AND MOLDED OBJECT OBTAINED FROM THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、重合体組成物、該組成物からなる成形体

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition (Y) characterized by comprising (A) 20 to 64.9 wt.% one or more ethylene copolymers comprising an ethylene/ α -olefin copolymer, (B) 35 to 70 wt.% metal hydroxide, and (C) 0.1 to 30 wt.% grafted ethylene polymer. The resin composition has excellent flame retardancy and has satisfactory pliability/flexibility and excellent tensile properties. It is suitable for use as an insulating material or sheath for electric wires. Also provided are: a polymer composition (Z) having high flame retardancy, characterized by comprising (AA) 100 parts by weight of a polymer such as a thermoplastic polymer or thermosetting polymer, (BB) 50 to 250 parts by weight of a metal hydroxide, (E) 0.1 to 40 parts by weight of a triazine compound, and (F) 0.1 to 40 parts by weight of a polyhydric alcohol; and a molded object obtained from the polymer composition. These are suitable for use as an insulating material or sheath for electric wires.

[続葉有]

WO 03/106554 A1



(57) 要約:

熱可塑性樹脂組成物（Y）は、（A）エチレン・ α -オレフィン共重合体を含むエチレン系共重合体20～64.9重量%、（B）金属水酸化物35～70重量%と、（C）グラフト変性エチレン系重合体0.1～30重量%を含有してなることを特徴とし、難燃効果に優れ、しかも可撓性・柔軟性が良好でかつ、引張物性に優れる樹脂組成物が得られ、電線の絶縁体やシースに好適である。また重合体組成物（Z）は、熱可塑性重合体や熱硬化性重合体などの重合体（A A）100重量部に対して、金属水酸化物（B B）50～250重量部、トリアジン系化合物（E）0.1～40重量部、多価アルコール（F）0.1～40重量部の割合で含有することを特徴とし、高度の難燃効果を有する重合体組成物、およびその成形体を提供することができ、電線の絶縁体やシースに好適である。

1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物、重合体組成物、該組成物からなる成形体

技術分野

5

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体に関し、さらに詳しくは、特に電線の絶縁体、シースの素材として好適な熱可塑性樹脂組成物、高度の難燃性を有する重合体組成物、それらからなる成形体に関わる。

10

背景技術

従来、電線のシース材および一部絶縁材料は、ポリ塩化ビニル（PVC）が多用され、その柔軟性、難燃性、絶縁性が評価されてきた。PVCには一般に可塑剤が多く含まれるため、加熱などにより可塑剤がなくなると硬化しやすくなること、また、燃焼時に塩素系のガスを発生することから、近年PVCに代わりうる電線の開発が求められるようになった。

このような状況のもと、例えばポリエチレン等のエチレン系重合体をベースとした種々の難燃性樹脂組成物が提案されている。

20 USP 6, 232, 377には、エチレン／ビニルエステル共重合体、エチレン／ α , β -不飽和カルボン酸共重合体、低密度ポリエチレンから選ばれる特定のエチレン系共重合体等を含み、さらに金属水酸化物、トリアジン化合物および特定の難燃性化合物を含む難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これらのエチレン系重合体は、難燃効果を高めるために金属水酸化物等の無機化合物の添加量を増加した場合、可撓性、柔軟性が低下しやすくなるという問題点がある。

25

よって、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好でありかつ、引張物性に優れる樹脂組成物、該組成物からなる成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することが本発明の第1の目的である。

2

一方、家庭用電気製品、建築物、室内装飾品、自動車部品、電子機器の内部配線などに多種の熱可塑性重合体、熱硬化性重合体が使用されている。これらの重合体の大部分（特にオレフィン系重合体）は易燃性である。

- 5 防災上の見地から、各種施設、構造物などの不燃化、難燃化の要請が高まり、特に家庭用電気製品等のように火元となる可能性のあるものは高度の難燃性が必要とされている。内部配線材の難燃性の基準は、例えば米国のUL規格（Underwriters Laboratories Inc.）等で定められており、VW-1試験と呼ばれる垂直燃焼試験で評価される。そこで、高熱や火災に晒された場合でも長時間使用に耐えうる素材が求められており、多くの熱可塑性重合体や熱硬化性重合体などに高い難燃性を付与するために、重合体製造時または成形品製造時などに難燃剤を添加する方法が広く採用されている。
- 10

- 難燃剤としては、金属水酸化物；ホウ酸塩；有機ハロゲン化物；リン酸塩、赤リン、有機リン化合物等のリン系化合物；有機窒素化合物など多くのものが使われている。これらのうち特に有機ハロゲン化合物、有機リン化合物などが優れた難燃効果を発揮する。
- 15

しかし、これらのハロゲン含有化合物は樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、樹脂自身を劣化させ、着色を起こしたり、また火災の際にハロゲン化水素を発生したりするなどの問題がある。

- 従来からハロゲンを含まない難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤が用いられている。しかしこれらの無機化合物のみでは難燃効果が低く、大量に添加しないと十分な効果を発現できず、また大量に添加すると樹脂本来の物性が損なわれる場合があり、その使用範囲には限界があった。
- 20

- 一方、ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、特定の有機リン化合物、特定の有機窒素化合物などがあり、これらもしばしば実用に供されている。
- 25

従来の有機リン酸エステル系難燃剤を代表するものとしてトリフェニルホスフェート（これを以下「TPP」という）があるが、この化合物は耐熱性が低くかつ揮発性が高いため、高温で成形する樹脂には適さず、特に成形時金型汚染のた

め使用範囲が限定される。

有機リンを低揮発化し、難燃剤として使用するものとして、特公昭51-19858号、特開昭59-202240号などに記載されている縮合リン酸エステルがある。これらのものはTPPより耐熱性や低揮発性に優れるものの、リン含量当たりでの難燃化効果はTPPを超えるものではなく、大量に添加する必要があり、そのため樹脂の可塑剤としての効果のため熱変形温度を大幅に低下させるなどの問題があった。

また、ポリリン酸アンモニウム等のポリリン酸塩、ポリリン酸アミド等の縮合リン酸系の難燃剤を用いる処方も多く提案されている（特開昭54-22450号公報、特開平9-316250号公報等）。しかしポリリン酸は、吸水性であり、吸水により電気抵抗が次第に下がるため、電線・ケーブル等の絶縁被覆材には不適であるなど、用途が限られてくる。

また、最近では湖沼など閉鎖水系の富栄養化を抑制するため、リン系難燃剤に代わる処方も求められている。

メラミン等の有機窒素化合物も比較的高い難燃効果を示している（特開平8-176343号公報等）。しかし従来は、より高い難燃効果を狙うために、リン系難燃剤と併用することが多かった。

よって、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を含まなくても高度の難燃性を有する重合体組成物、特に電線用被覆材、シースとして好適な難燃性重合体組成物を提供することが、本発明の第2の目的である。

発明の開示

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）は、（A-1）：エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体と、（A-2）：（A-1）以外のエチレン系重合体とを（A-1）／（A-2）=20／80～100／0の重量比で含んでなるエチレン系共重合体（A）20～64.9重量%；

（B）金属水酸化物35～70重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体 0.1～30重量%

からなる事の特徴とする。

熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記グラフト変性エチレン系重合体 (C) が不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることが好ましい。

- 5 また、熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記グラフト変性エチレン系重合体 (C) が、グラフト量が 0.01～10重量%である不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることが好ましい。

- 10 また、熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記 (C) 不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体がエチレンと炭素数 3～10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、かつ

(i) 密度 (ASTM D1505, 23℃) が 857～890 kg/m³の範囲にあり、

- 15 (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2.16 kg、190℃) が 0.1～20 g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: Mw/Mn が 1.5～3.5の範囲にあることが好ましい。

- 20 また熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記エチレン α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i) 密度 (ASTM D1505, 23℃) が 855～910 kg/m³の範囲にあり、

- 25 (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2.16 kg、190℃) が 0.1～100 g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: Mw/Mn が 1.5～3.5の範囲にあることが好ましい。

熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i) 密度 (ASTM D1505, 23°C) が $857 \sim 890 \text{ kg/m}^3$ の範囲にあり、

(ii) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2.16 kg、190°C) が $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$

5 の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数: M_w/M_n が $1.5 \sim 3.5$ の範囲にあり、

(iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められる B 値が $0.9 \sim 1.5$ であることがより好ましい;

10 $B \text{ 値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}][\text{PO}])$

(式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は共重合体中の全ダイアド (dyad) 連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

15 また本発明の重合体組成物 (Z) は、熱可塑性重合体 (aa1) および熱硬化性重合体 (aa2) から選ばれる少なくとも1種の重合体 (AA): 100重量部に対して、

金属水酸化物 (BB): 50~250重量部

トリアジン系化合物 (E): 0.1~40重量部

20 多価アルコール (F): 0.1~40重量部

の割合で含有することを特徴としている。

重合体組成物 (Z) としては、熱可塑性重合体 (aa1) がエチレン系重合体であることが好ましい。

また重合体組成物 (Z) としては、トリアジン化合物 (E) 及び多価アルコール (F) の重量比率が下記式 (1) の範囲にあることが好ましい。

$$(F) / (E) \geq 1 \quad (1)$$

本発明の成形体は、前記熱可塑性重合体 (Y) または前記重合体組成物 (Z) からなることを特徴としている。

本発明においては前記成形体が電線の絶縁体であることが好ましい。また前記

成形体が電線のシースであることが好ましい。

図面の簡単な説明

- 5 第1図は、UL規格に規定されたVW-1燃焼試験装置の部分切り欠き斜視図である。第1図において1はチャンバーを、2は絶縁電線を、3はクラフト紙を、4は脱脂綿を、5はバーナーをそれぞれ表す。第1図において長さaは10インチであり、長さbは17インチであり、長さcは3インチであり、距離dは1と1/2インチであり、角度 $\theta 1$ は70°であり、角度 $\theta 2$ は20°である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)、重合体組成物(Z)、該組成物からなる成形体、およびその用途につき具体的に説明する。

15

[熱可塑性樹脂組成物(Y)]

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)は、

(A-1):エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体と、

20 (A-2): (A-1) 以外のエチレン系重合体とを

(A-1) / (A-2) = 20 / 80 ~ 100 / 0の重量比で含んでなるエチレン系共重合体(A) 20~64.9重量%;

(B) 金属水酸化物35~70重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体0.1~30重量%

25 からなる事の特徴とする。

[(A) エチレン系共重合体]

本発明のエチレン系共重合体はエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)と(A-1) 以外のエチレン系重合体(A-2) とを(A-1) / (A-2) =

20/80~100/0、好ましくは50/50~100/0、より好ましくは70/30~100/0の重量比で含んでなる。なお本発明でエチレン系共重合体(A)を構成する、(A-1)と(A-2)は熱可塑性樹脂組成物(Y)に含有されていれば良く、(A-1)と(A-2)とから予め組成物を製造しておいて熱可塑性樹脂組成物(Y)を製造しても良いし、熱可塑性樹脂組成物(Y)を製造する際に、(A-1)と(A-2)とが別々に添加されても良い。

[(A-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体]

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)は、エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとの共重合体である。この炭素数3~10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられ、これらの単独もしくは2種以上のものとエチレンで共重合体は構成される。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が好ましく使用される。

エチレン・ α -オレフィン共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が通常75~95モル%、好ましくは80~95モル%であり、炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が通常5~25モル%、好ましくは5~20モル%であることが好ましい。

さらに本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)は、以下のような性質を有することが好ましい。すなわち、

(i) 密度が855~910 kg/m³、好ましくは、0.857~0.890 kg/m³であり、

(ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR₂)が0.1~100 g/10分、好ましくは、0.1~20 g/10分の範囲にあ

り、

(i i i) GPC法により評価される分子量分布の指数： M_w/M_n が1.5～3.5、好ましくは1.5～3.0、より好ましくは1.8～2.5の範囲にあり、さらに好ましくは

- 5 (i v) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が0.9～1.5、好ましくは1.0～1.2である；

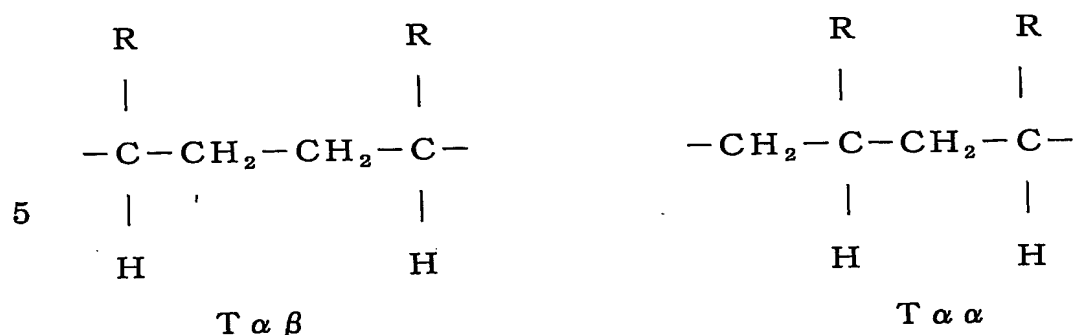
$$B \text{ 値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}] [\text{PO}])$$

- 10 (式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は共重合体中の全ダイアド(d y a d)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

- 15 このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体中のエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J. C. R a n d a l l (M a c r o m o l e c u l e s, 15, 353 (1982))、J. R a y (M a c r o m o l e c u l e s, 10, 773 (1977))らの報告に基づいて求めることができる。

- 20 上記B値が大きいほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なおB値が1.0よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が悪化するなどの悪い点があることがある。

- 25 さらに好ましくは(v) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$)が0.5以下、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.3以下である。ここで ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数3以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第3級炭素に対する位置が異なる2種類の CH_2 を意味している。



- このような $\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。
- エチレン・ α -オレフィン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本
- 10 電子 (株) 製 JEOL-GX270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、
試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロロブタジエン/d6-ベン
ゼン=2/1 (体積比) の混合溶液を用いて、67.8MHz、25℃、d6-
ベンゼン (128 ppm) 基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、
リンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry, 43, p
- 15 1245 (1971))、J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201 (1989)) に従って解析して $\text{T}\alpha\beta/\text{T}\alpha\alpha$ 強度比を求める。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は上記の特性に加えさらに以下の特性を有するものも好適に用いられる。

- 20 (vi) 190℃、10kg荷重におけるメルトフローレート (MFR_{10}) と
190℃、2,16kg荷重におけるメルトフローレート (MFR_2) との比：
 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2$ が次の関係を満たす。

$$\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 \geq 5.7$$

$$\text{Mw}/\text{Mn} + 4.7 \leq \text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2$$

- 25 ここで、 MFR_{10} 、 MFR_2 、 Mw/Mn が上記の関係を満たさない場合は、成形性または材料強度若しくはその両者が低下することがある。

[エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) の製造方法]

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) は、V化合物と有機

アルミニウム化合物から構成されるチーグラール系触媒やメタロセン系触媒の存在下にエチレンと少なくとも1種以上の炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができるがメタロセン系触媒が好適に用いられる。

- 5 このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および／またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および／または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されていてもよい。エチレン・ α -オレフィン共重合は、上記触媒の存在下、通常炭化
- 10 水素溶媒を用いた液相で、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことができる。メタロセン化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、通常0.00005～
- 15 0.1ミリモル／リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1／遷移金属)で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。イ
- 20 オン化イオン性化合物(c)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(a)に対するイオン化イオン性化合物(c)のモル比(イオン化イオン性化合物(c)／メタロセン化合物(a))で、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

- 25 共重合反応は、通常、反応温度が $-20 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

エチレンおよび α -オレフィンは、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際して

は、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

[エチレン系重合体 (A-2)]

本発明で用いられるエチレン系重合体 (A-2) としては、(A-1) 以外のエチレン系重合体であって、直鎖低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体、エチレン・炭素数 3-20 の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000
1005
1010
1015
1020
1025
1030
1035
1040
1045
1050
1055
1060
1065
1070
1075
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
1120
1125
1130
1135
1140
1145
1150
1155
1160
1165
1170
1175
1180
1185
1190
1195
1200
1205
1210
1215
1220
1225
1230
1235
1240
1245
1250
1255
1260
1265
1270
1275
1280
1285
1290
1295
1300
1305
1310
1315
1320
1325
1330
1335
1340
1345
1350
1355
1360
1365
1370
1375
1380
1385
1390
1395
1400
1405
1410
1415
1420
1425
1430
1435
1440
1445
1450
1455
1460
1465
1470
1475
1480
1485
1490
1495
1500
1505
1510
1515
1520
1525
1530
1535
1540
1545
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
1605
1610
1615
1620
1625
1630
1635
1640
1645
1650
1655
1660
1665
1670
1675
1680
1685
1690
1695
1700
1705
1710
1715
1720
1725
1730
1735
1740
1745
1750
1755
1760
1765
1770
1775
1780
1785
1790
1795
1800
1805
1810
1815
1820
1825
1830
1835
1840
1845
1850
1855
1860
1865
1870
1875
1880
1885
1890
1895
1900
1905
1910
1915
1920
1925
1930
1935
1940
1945
1950
1955
1960
1965
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
2010
2015
2020
2025
2030
2035
2040
2045
2050
2055
2060
2065
2070
2075
2080
2085
2090
2095
2100
2105
2110
2115
2120
2125
2130
2135
2140
2145
2150
2155
2160
2165
2170
2175
2180
2185
2190
2195
2200
2205
2210
2215
2220
2225
2230
2235
2240
2245
2250
2255
2260
2265
2270
2275
2280
2285
2290
2295
2300
2305
2310
2315
2320
2325
2330
2335
2340
2345
2350
2355
2360
2365
2370
2375
2380
2385
2390
2395
2400
2405
2410
2415
2420
2425
2430
2435
2440
2445
2450
2455
2460
2465
2470
2475
2480
2485
2490
2495
2500
2505
2510
2515
2520
2525
2530
2535
2540
2545
2550
2555
2560
2565
2570
2575
2580
2585
2590
2595
2600
2605
2610
2615
2620
2625
2630
2635
2640
2645
2650
2655
2660
2665
2670
2675
2680
2685
2690
2695
2700
2705
2710
2715
2720
2725
2730
2735
2740
2745
2750
2755
2760
2765
2770
2775
2780
2785
2790
2795
2800
2805
2810
2815
2820
2825
2830
2835
2840
2845
2850
2855
2860
2865
2870
2875
2880
2885
2890
2895
2900
2905
2910
2915
2920
2925
2930
2935
2940
2945
2950
2955
2960
2965
2970
2975
2980
2985
2990
2995
3000
3005
3010
3015
3020
3025
3030
3035
3040
3045
3050
3055
3060
3065
3070
3075
3080
3085
3090
3095
3100
3105
3110
3115
3120
3125
3130
3135
3140
3145
3150
3155
3160
3165
3170
3175
3180
3185
3190
3195
3200
3205
3210
3215
3220
3225
3230
3235
3240
3245
3250
3255
3260
3265
3270
3275
3280
3285
3290
3295
3300
3305
3310
3315
3320
3325
3330
3335
3340
3345
3350
3355
3360
3365
3370
3375
3380
3385
3390
3395
3400
3405
3410
3415
3420
3425
3430
3435
3440
3445
3450
3455
3460
3465
3470
3475
3480
3485
3490
3495
3500
3505
3510
3515
3520
3525
3530
3535
3540
3545
3550
3555
3560
3565
3570
3575
3580
3585
3590
3595
3600
3605
3610
3615
3620
3625
3630
3635
3640
3645
3650
3655
3660
3665
3670
3675
3680
3685
3690
3695
3700
3705
3710
3715
3720
3725
3730
3735
3740
3745
3750
3755
3760
3765
3770
3775
3780
3785
3790
3795
3800
3805
3810
3815
3820
3825
3830
3835
3840
3845
3850
3855
3860
3865
3870
3875
3880
3885
3890
3895
3900
3905
3910
3915
3920
3925
3930
3935
3940
3945
3950
3955
3960
3965
3970
3975
3980
3985
3990
3995
4000
4005
4010
4015
4020
4025
4030
4035
4040
4045
4050
4055
4060
4065
4070
4075
4080
4085
4090
4095
4100
4105
4110
4115
4120
4125
4130
4135
4140
4145
4150
4155
4160
4165
4170
4175
4180
4185
4190
4195
4200
4205
4210
4215
4220
4225
4230
4235
4240
4245
4250
4255
4260
4265
4270
4275
4280
4285
4290
4295
4300
4305
4310
4315
4320
4325
4330
4335
4340
4345
4350
4355
4360
4365
4370
4375
4380
4385
4390
4395
4400
4405
4410
4415
4420
4425
4430
4435
4440
4445
4450
4455
4460
4465
4470
4475
4480
4485
4490
4495
4500
4505
4510
4515
4520
4525
4530
4535
4540
4545
4550
4555
4560
4565
4570
4575
4580
4585
4590
4595
4600
4605
4610
4615
4620
4625
4630
4635
4640
4645
4650
4655
4660
4665
4670
4675
4680
4685
4690
4695
4700
4705
4710
4715
4720
4725
4730
4735
4740
4745
4750
4755
4760
4765
4770
4775
4780
4785
4790
4795
4800
4805
4810
4815
4820
4825
4830
4835
4840
4845
4850
4855
4860
4865
4870
4875
4880
4885
4890
4895
4900
4905
4910
4915
4920
4925
4930
4935
4940
4945
4950
4955
4960
4965
4970
4975
4980
4985
4990
4995
5000
5005
5010
5015
5020
5025
5030
5035
5040
5045
5050
5055
5060
5065
5070
5075
5080
5085
5090
5095
5100
5105
5110
5115
5120
5125
5130
5135
5140
5145
5150
5155
5160
5165
5170
5175
5180
5185
5190
5195
5200
5205
5210
5215
5220
5225
5230
5235
5240
5245
5250
5255
5260
5265
5270
5275
5280
5285
5290
5295
5300
5305
5310
5315
5320
5325
5330
5335
5340
5345
5350
5355
5360
5365
5370
5375
5380
5385
5390
5395
5400
5405
5410
5415
5420
5425
5430
5435
5440
5445
5450
5455
5460
5465
5470
5475
5480
5485
5490
5495
5500
5505
5510
5515
5520
5525
5530
5535
5540
5545
5550
5555
5560
5565
5570
5575
5580
5585
5590
5595
5600
5605
5610
5615
5620
5625
5630
5635
5640
5645
5650
5655
5660
5665
5670
5675
5680
5685
5690
5695
5700
5705
5710
5715
5720
5725
5730
5735
5740
5745
5750
5755
5760
5765
5770
5775
5780
5785
5790
5795
5800
5805
5810
5815
5820
5825
5830
5835
5840
5845
5850
5855
5860
5865
5870
5875
5880
5885
5890
5895
5900
5905
5910
5915
5920
5925
5930
5935
5940
5945
5950
5955
5960
5965
5970
5975
5980
5985
5990
5995
6000
6005
6010
6015
6020
6025
6030
6035
6040
6045
6050
6055
6060
6065
6070
6075
6080
6085
6090
6095
6100
6105
6110
6115
6120
6125
6130
6135
6140
6145
6150
6155
6160
6165
6170
6175
6180
6185
6190
6195
6200
6205
6210
6215
6220
6225
6230
6235
6240
6245
6250
6255
6260
6265
6270
6275
6280
6285
6290
6295
6300
6305
6310
6315
6320
6325
6330
6335
6340
6345
6350
6355
6360
6365
6370
6375
6380
6385
6390
6395
6400
6405
6410
6415
6420
6425
6430
6435
6440
6445
6450
6455
6460
6465
6470
6475
6480
6485
6490
6495
6500
6505
6510
6515
6520
6525
6530
6535
6540
6545
6550
6555
6560
6565
6570
6575
6580
6585
6590
6595
6600
6605
6610
6615
6620
6625
6630
6635
6640
6645
6650
6655
6660
6665
6670
6675
6680
6685
6690
6695
6700
6705
6710
6715
6720
6725
6730
6735
6740
6745
6750
6755
6760
6765
6770
6775
6780
6785
6790
6795
6800
6805
6810
6815
6820
6825
6830
6835
6840
6845
6850
6855
6860
6865
6870
6875
6880
6885
6890
6895
6900
6905
6910
6915
6920
6925
6930
6935
6940
6945
6950
6955
6960
6965
6970
6975
6980
6985
6990
6995
7000
7005
7010
7015
7020
7025
7030
7035
7040
7045
7050
7055
7060
7065
7070
7075
7080
7085
7090
7095
7100
7105
7110
7115
7120
7125
7130
7135
7140
7145
7150
7155
7160
7165
7170
7175
7180
7185
7190
7195
7200
7205
7210
7215
7220
7225
7230
7235
7240
7245
7250
7255
7260
7265
7270
7275
7280
7285
7290
7295
7300
7305
7310
7315
7320
7325
7330
7335
7340
7345
7350
7355
7360
7365
7370
7375
7380
7385
7390
7395
7400
7405
7410
7415
7420
7425
7430
7435
7440
7445
7450
7455
7460
7465
7470
7475
7480
7485
7490
7495
7500
7505
7510
7515
7520
7525
7530
7535
7540
7545
7550
7555
7560
7565
7570
7575
7580
7585
7590
7595
7600
7605
7610
7615
7620
7625
7630
7635
7640
7645
7650
7655
7660
7665
7670
7675
7680
7685
7690
7695
7700
7705
7710
7715
7720
7725
7730
7735
7740
7745
7750
7755
7760
7765
7770
7775
7780
7785
7790
7795
7800
7805
7810
7815
7820
7825
7830
7835
7840
7845
7850
7855
7860
7865
7870
7875
7880
7885
7890
7895
7900
7905
7910
7915
7920
7925
7930
7935
7940
7945
7950
7955
7960
7965
7970
7975
7980
7985
7990
7995
8000
8005
8010
8015
8020
8025
8030
8035
8040
8045
8050
8055
8060
8065
8070
8075
8080
8085
8090
8095
8100
8105
8110
8115
8120
8125
8130
8135
8140
8145
8150
8155
8160
8165
8170
8175
8180
8185
8190
8195
8200
8205
8210
8215
8220
8225
8230
8235
8240
8245
8250
8255
8260
8265
8270
8275
8280
8285
8290
8295
8300
8305
8310
8315
8320
8325
8330
8335
8340
8345
8350
8355
8360
8365
8370
8375
8380
8385
8390
8395
8400
8405
8410
8415
8420
8425
8430
8435
8440
8445
8450
8455
8460
8465
8470
8475
8480
8485
8490
8495
8500
8505
8510
8515
8520
8525
8530
8535
8540
8545
8550
8555
8560
8565
8570
8575
8580
8585
8590
8595
8600
8605
8610
8615
8620
8625
8630
8635
8640
8645
8650
8655
8660
8665
8670
8675
8680
8685
8690
8695
8700
8705
8710
8715
8720
8725
8730
8735
8740
8745
8750
8755
8760
8765
8770
8775
8780
8785
8790
8795
8800
8805
8810
8815
8820
8825
8830
8835
8840
8845
8850
8855
8860
8865
8870
8875
8880
8885
8890
8895
8900
8905
8910
8915
8920
8925
8930
8935
8940
8945
8950
8955
8960
8965
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
9005
9010
9015
9020
9025
9030
9035
9040
9045
9050
9055
9060
9065
9070
9075
9080
9085
9090
9095
9100
9105
9110
9115
9120
9125
9130
9135
9140
9145
9150
9155
9160
9165
9170
9175
9180
9185
9190
9195
9200
9205
9210
9215
9220
9225
9230
9235
9240
9245
9250
9255
9260
9265
9270
9275
9280
9285
9290
9295
9300
9305
9310
9315
9320
9325
9330
9335
9340
9345
9350
9355
9360
9365
9370
9375
9380
9385
9390
9395
9400
9405
9410
9415
9420
9425
9430
9435
9440
9445
9450
9455
9460
9465
9470
9475
9480
9485
9490
9495
9500
9505
9510
9515
9520
9525
9530
9535
9540
9545
9550
9555
9560
9565
9570
9575
9580
9585
9590
9595
9600
9605
9610
9615
9620
9625
9630
9635
9640
9645
9650
9655
9660
9665
9670
9675
9680
9685
9690
9695
9700
9705
9710
9715
9720
9725
9730
9735
9740
9745
9750
9755
9760
9765
9770
9775
9780
9785
9790
9795
9800
9805
9810
9815
9820
9825
9830
9835
9840
9845
9850
9855
9860
9865
9870
9875
9880
9885
9890
9895
9900
9905
9910
9915
9920
9925
9930
9935
9940
9945
9950
9955
9960
9965
9970
9975
9980
9985
9990
9995
10000
10005
10010
10015
10020
10025
10030
10035
10040
10045
10050
10055
10060
10065
10070
10075
10080
10085
10090
10095
10100
10105
10110
10115
10120
10125
10130
10135
10140
10

ればビニルシラン化合物は(A) + (B) + (C)の合計100重量部に対して、通常0.5~2.5重量部、好ましくは0.5~2重量部の割合で用いられる。ビニルシラン化合物を上記割合で用いると、シラングラフト速度が早く、かつ、適度なシラングラフト度が得られ、その結果、引張伸びと引張破断点強度とのバランスに優れる成形体、たとえば電線被覆層を形成することができる。

本発明では、上記したように、過酸化物は、エチレン系共重合体(A)のシラングラフト反応を促すために、ビニルシラン化合物とともに用いられる。

このような過酸化物としては、有機ペルオキシド、具体的には、

ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシド)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシド)ヘキサン、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルフェニルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*t*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、*t*-ブチルペルジエチルアセテート；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

過酸化物は、(A) + (B) + (C)の合計100重量%に対して、通常0.005~0.15重量%、好ましくは0.01~0.1重量%の割合で用いられる。別の表現をすれば、過酸化物は(A) + (B) + (C)の合計100重量部に対して、通常0.005~0.15重量部、好ましくは0.01~0.1重量部の割合で用いられる。過酸化物を上記割合で用いると、ビニルシラン化合物をエチレン系共重合体(A)にシラングラフトさせる反応を適度に促すことができる。

[金属水酸化物 (B)]

- 本発明で用いられる金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、
- 5 ハイドロタルサイト等の単独もしくはこれらの混合物が挙げられ、水酸化マグネシウム単独及び水酸化マグネシウムを含む混合物が特に好ましい。

[グラフト変性エチレン系重合体 (C)]

- 本発明でグラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン系重合体としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。この炭素数3～10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、
- 10 3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上でもよい。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が特に好ましい。
- 15 エチレン系共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が通常75～95モル%であり、好ましくは80～95モル%であり、炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が通常5～25モル%であり、5～20モル%であることが好ましい。
- 20 グラフト変性に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、好ましくは以下のような物性を有している。すなわち、
- (i) 密度が855～910 kg/m³、好ましくは、857～890 kg/m³であり、
- (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂)
- 25

が0.1～100g/10分、好ましくは、0.1～20g/10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数： M_w/M_n が1.5～3.5、好ましくは1.5～3.0、より好ましくは1.8～2.5の範囲にあり、

5

さらに好ましくは、

(iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が0.9～1.5、好ましくは1.0～1.2である；

$$B\text{値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}] [\text{PO}])$$

10 (式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)

その他、グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は(A-1)に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体で記載したのものと同一特徴を有するものが好適に用いられるが、共重合体のモノマー種、密度、分子量等は(A-1)と同じでも異なってもよい。

15

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体は上記エチレン系共重合体中を少なくとも1種の極性基を有するビニル化合物でグラフト変性することで得られる。

20

極性基を有するビニル化合物としては、極性基として酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物等が挙げられる。

この中でも酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、不飽和エポキシ単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体等が好ましい。

25

不飽和エポキシ単量体としては不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジルエステル(例えばグリシジメタクリレート)等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の例としてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およ

びナジック酸TM（エンドシスービスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸）などが挙げられる。

また不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、およびエステル化合物などを挙げるができる。具体的には塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好適である。なお、上記未変性のエチレン系共重合体にグラフトされる不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト位置に特に限定はなく、このグラフト変性エチレン系重合体を構成するエチレン系重合体の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸またはその誘導体が結合していればよい。

上記のようなグラフト変性エチレン系重合体（C）は、従来公知の種々の方法、例えば次のような方法を用いて調製することができる。

（1）上記未変性エチレン系重合体を押出機等で熔融させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

（2）上記未変性エチレン系重合体を溶媒に溶解させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

いずれの方法も、上記不飽和カルボン酸等のグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためにラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うのが好ましい。

上記ラジカル開始剤として有機ペルオキシド、アゾ化合物などが使用される。このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機ペルオキシド；アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物などが挙げられる。これらの中では、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)

シ) ヘキサン、1, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

これらのラジカル開始剤は、未変性エチレン系重合体100重量部に対して、通常は0.001~1重量部、好ましくは0.003~0.5重量部、さらに好ましくは0.05~0.3重量部の量で用いられる。

上記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応あるいはラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常60~350℃、好ましくは150~300℃の範囲に設定される。

10 [その他添加剤]

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などの添加剤を配合することができる。その配合量は目的に応じて決めれば良い。例えばシリコーンレジンなどに代表される難燃剤を使用する場合、上記(A) + (B) + (C) の合計100重量部に対して、通常0.1から10重量部程度使用することができる。

[熱可塑性樹脂組成物]

本発明の熱可塑性樹脂組成物における各成分の含有割合は、エチレン系共重合体 (A) の含有割合の下限が20重量%、好ましくは25重量%、より好ましくは30重量%であり、上限は64.9重量%、好ましくは60重量%、より好ましくは59.9重量%、さらに好ましくは55重量%である。また金属水酸化物 (B) の含有割合の下限が35重量%、好ましくは40重量%であり、上限が70重量%である。グラフト変性エチレン系重合体 (C) の含有割合の下限が0.1重量%であり、上限が30重量%、好ましくは10重量%、より好ましくは6重量%である。具体的な範囲としては、例えばエチレン系共重合体 (A) が20~64.9重量%、好ましくは25~60重量%であり、より好ましくは、30~55重量%であり、金属水酸化物 (B) が35~70重量%、好ましくは40~70重量%であり、グラフト変性エチレン系重合体 (C) が0.1~30重

量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.1～6重量%の割合である。((A) + (B) + (C) = 100重量%とした場合。)

本発明では、前記(A)(B)(C)の合計を100重量部とした場合に、さらに後述するようなトリアジン系化合物(E)を0.1重量部から20重量部、多価アルコール(F)を0.1重量部から20重量部添加する態様が好ましい。トリアジン系化合物(E)としては、トリアジン環を含有する化合物であって、メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1,3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に好ましい。

また多価アルコール(F)としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、グリセリン、でんぷん、ブドウ糖、セルロース、ソルビトール等が挙げられる。

ここでトリアジン化合物(E)と多価アルコール(F)の重量比率(E)/(F)は好ましくは1以上とすると難燃効果が一層高まる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)は、上記の(A)(B)および(C)成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

例えば、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練することによって得られる。

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤な

どを添加することもできる。

[重合体組成物 (Z)]

次に、本発明に係る重合体組成物 (Z) について説明する。

- 5 本発明にかかる重合体組成物 (Z) は、熱可塑性重合体 (a a 1) および熱硬化性重合体 (a a 2) から選ばれる少なくとも1種の重合体 (AA): 100重量部に対して、

金属水酸化物 (BB): 50~250重量部

トリアジン系化合物 (E): 0.1~40重量部

- 10 多価アルコール (F): 0.1~40重量部

の割合で含有することを特徴としている。

本発明の重合体組成物に用いられる重合体 (AA) は、熱可塑性重合体 (a a 1) 及び熱硬化性重合体 (a a 2) から選ばれる少なくとも1種の重合体である。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。

15

[熱可塑性重合体 (a a 1)]

熱可塑性重合体としては、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリブテン、ポリ4-メチル1-ペンテン等のオレフィン系重合体；スチレンブロック共重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体；ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル；PET等のポリエステル；ポリウレタン；ポリアミド；ポリフェニレンスルフィド；ABS樹脂；ポリカーボネート；グラフト変性オレフィン系重合体などが挙げられる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。中でもエチレン系重合体、スチレンブロック共重合体が好ましい。

- 25 エチレン系重合体としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体、グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体等があげられる。その分子構造は、

直鎖状であってもよいし、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。
また、これらの重合体はポリエチレンとの混合物でもかまわない。

エチレン・ α -オレフィン共重合体の場合、コモノマーとして使用される α -
オレフィンとしては、炭素数3~20、好ましくは3~10までの α -オレフィン
5 ンであって、エチレンとのランダム共重合体である。 α -オレフィンの具体例と
しては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペ
ンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびそれらの組み合わ
せを挙げることができ、中でもプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オ
クテンが好ましい。また、必要に応じて他のコモノマー、例えば1, 6-ヘキサ
10 ジエン、1, 8-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロ
ペンタジエン等のジエン類や、シクロペンテン等の環状オレフィン類等を少量含
有してもよい。共重合体中のエチレン含量は、30~99.9 (モル%)、好まし
くは50~99.5 (モル%) さらに好ましくは75~99.5 (モル%) であ
る。

15 上記エチレン系重合体の製造法については特に制限はないが、ラジカル重合触
媒、フィリップス触媒、チーグラ-ナッタ触媒、あるいはメタロセン触媒を用
いて、エチレンの単独重合、またはエチレンと α -オレフィンとを共重合するこ
とによって製造することができる。

特に本発明の重合体組成物(Z)に用いられるエチレン系重合体としては、前
20 記熱可塑性樹脂組成物(Y)の(A-1)成分として使用できるエチレン・ α -
オレフィン共重合体が好ましく用いられる。

スチレンブロック共重合体としては、スチレン・ブチレン・スチレンブロック
共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチ
レン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・
25 スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体
及びこれらの水添加物等が挙げられる。

[熱硬化性重合体(a a 2)]

本発明の熱硬化性重合体としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、

不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂等を挙げる
ことができる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。

[金属水酸化物 (B B)]

- 5 本発明の金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、
水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、ハイドロタ
ルサイト等が挙げられる。これらの金属水酸化物は、単独もしくはこれらの混合
物として用いても良く、水酸化マグネシウム単独及び水酸化マグネシウムを含む
混合物が特に好ましい。

10

[トリアジン系化合物 (E)]

- 本発明のトリアジン系化合物とは、トリアジン環を含有する化合物であって、
メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロ
ジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナ
15 ミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、
トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミ
ン、1, 3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に
好ましい。

- 20 [多価アルコール (F)]

本発明の多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
トール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、トリスヒドロ
キシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、グリセリン、でんぷん、
ブドウ糖、セルロース、ソルビトール等が挙げられる。

25

[その他添加剤]

本発明に係る重合体組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫
外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤
などの添加剤を配合することができる。

[重合体組成物]

本発明の重合体組成物（Z）は、熱可塑性重合体（a a 1）および熱硬化性重合体（a a 2）から選ばれる少なくとも一種の重合体（AA）：100重量部に対して、金属水酸化物（BB）を50～250重量部、好ましくは70～200重量部、
5 トリアジン系化合物（E）を0.1～40重量部、好ましくは10～30重量部、多価アルコール（F）を0.1～40重量部、好ましくは10～30重量部の割合で含有している。

さらに、トリアジン化合物（E）及び多価アルコール（F）の重量比率（F）
10 /（E）を好ましくは1以上にすると難燃効果がいっそう高まる。

本発明に係る重合体組成物（Z）は、上記の（AA）（BB）（E）および（F）成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

例えば、本発明に係る重合体組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的に、
15 たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練することによって得られる。

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物
20 が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

[熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）からなる成形体]

25 本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）を用い、従来公知の熔融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、真空成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）を例えば電線シースや電線の絶縁体などの電線被覆の用途に使用する場合、本発明に係る成形体は、電線シースや電線の絶縁体などの被覆層であり、この電線シースや電線の絶縁体などの被覆層は、従来公知の方法たとえば押出成形などの方法により電線

5 線の周囲に形成される。

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

10 なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体（A-1）、および後述するタフマーAの物性は以下のようにして評価した。

（1）密度

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

15

（2） α -オレフィン含量、 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ 、B値

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

（3）極限粘度 $[\eta]$

135℃、デカリン中で測定した。

20 （4） M_w/M_n

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

（5） MFR_{10}/MFR_2

ASTM D-1238に準拠し、190℃における10kg荷重でのMFR₁₀と、2.16kg荷重でのMFR₂とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの熔融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

25

また、絶縁電線のサンプルの作成とその評価は次の方法で行った。

（6）破断点強度及び破断点伸び

JIS K6301に準拠し、JIS 3号ダンベルを用いて、スパン間20 mm、引張速度200 mm/分にて引張試験を行い、破断点強度及び破断点伸びを測定した。

(7) ねじり剛性

- 5 東洋精機（株）製クラッシュバーグ式柔軟度試験機を用い、JIS K6745に準拠し、温度23℃のねじり剛性を測定した。

(8) 耐スクラッチ性

- 10 東京衡機社製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ3 mmの試験片に引掻き圧子20 gの荷重を加え試料を引掻いたときに生じる溝幅を測定し、その逆数を算出し評価した。評価値が11以上を○、10以上11未満を△、10未満を×とした。

(9) 耐折り曲げ白化

- 15 厚さ2 mmの試験片の片端を固定し、その対面にあたる末端を、末端から垂直に3 cmの部分を中心にして120度以上折り曲げ、白化するかを目視で確認した。評価としては白化しないものを○、白化するものを×とした。

(エチレン・1-ブテン共重合体の調製)

[製造例1]

(触媒溶液の調製)

- 20 十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを0.63 mg入れ、更にメチルアミノキサン(TMA)のトルエン溶液(A1; 0.13 mmol/L) 1.57 ml、およびトルエン2.43 mlを添加することにより触媒溶液を得た。

(エチレン・1-ブテン共重合体a-1の調製)

- 25 十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン912 mlおよび1-ブテン200 mlを挿入し、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.9 mmolおよび上記の如く調製した触媒溶液2.0 ml(Zrとして0.0005 mmol)をエチレンで圧入することにより重合を開始した。水素を毎時70 ml及びエチレンを連続的に供給することにより全圧を8.0 kg/cm²-Gに保ち、80℃で30分間

重合を行った。

少量のエタノールを系中に導入して重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、エチレン・1-ブテン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表1に示す。

表 1

	エチレン・ 1-ブテン 共重合体 a-1
ポリマー性状	
密度 (kg/m^3)	885
メルトフローレート	1.2
Mw/Mn	2.0
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	5.8

[製造例2]

(触媒溶液の調製)

- 10 トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートを 18.4mg とり、トルエンを 5ml 加えて溶解させ、濃度が 0.004mM/ml のトルエン溶液を調製した。[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドを 1.8mg とり、トルエンを 5ml 加えて溶解させ、濃度が 0.001mM/ml のトルエン溶液
- 15 を調製した。重合開始時にはトリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液を 0.38ml、[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドのトルエン溶液を 0.38ml とり、さらに希釈用のトルエンを 4.24ml 加えて、トリフェニルカルベニウム (テトラキスペンタフルオロフェニル) ボレートが B 換算で 0.002mM/L に、[ジメチル (t-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シラン] チタンジクロライドが Ti 換算で 0.0005mM/L となるトルエン溶液を 5ml 調製した。
- 20

(エチレン・1-ブテン共重合体 a-2 の調製)

- 充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、
23℃でヘプタン750mlを挿入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回し、
かつ氷冷しながら1-ブテン10g、水素120mlを挿入した。次にオートク
5 レーブを100℃まで加熱し、更に、全圧が6KGとなるようにエチレンで加圧
した。オートクレーブの内圧が6KGになった所で、トリイソブチルアルミニウ
ム(TIBA)の1.0mM/mlヘキサン溶液1.0mlを窒素で圧入した。
続いて、上記の如く調製した触媒溶液5mlを、窒素でオートクレーブに圧入し
重合を開始した。その後、5分間、オートクレーブを内温100℃になるように
10 温度調製し、かつ圧力が6kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。
重合開始5分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停
止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に3リットルのメタノ
ールを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を130℃、13時間、6
00torrで乾燥して10gのエチレン・ブテン共重合体 a-2 を得た。得ら
15 れたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表2に示す。

表2

	製造例2 エチレン・1-ブテン 共重合体 a-2
ポリマー性状	
密度 (kg/m ³)	885
メルトフローレート	1.2
Mw/Mn	2.1
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	10.0
B値	1.1
T _{αβ} /T _{αα}	0.3

(無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体の調整)

[製造例3]

- 20 上記エチレン・1-ブテン共重合体10kgと無水マレイン酸50gおよびジ
-tert-ブチルペルオキシド3gを50gのアセトンに溶解させた溶液とを

ヘンシェルミキサー中でブレンドした。

次いで、上記のようにして得られたブレンド物をスクリー径40mm、L/D=26の1軸押出機のホッパーより投入し、樹脂温度260℃、押出量6kg/時間でストランド状に押し出して水冷した後、ペレタイズして無水マレイン酸

5 グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体を得た。

得られたグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体から未反応の無水マレイン酸をアセトンで抽出後、このグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体中における無水マレイン酸グラフト量を測定した結果、このグラフト量は0.43重量%であった。

10 [実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2]

実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2はエチレン系共重合体(A)として前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2を用いており、金属水酸化物として水酸化マ

15 グネシウム、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体として、表3の実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2に記載の未変性共重合体及び未変性ポリエチレンを無水マレイン酸で表3に記載のグラフト量になるよう変性したものを、記載の重量%で配合して、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度190℃で熔融混練、
20 造粒を行ない、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物を用いて、前記の方法により、各物性を評価した。結果を表3に示す。

尚、実施例Y1-1、Y2に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-1である。実施例Y1-2に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2である。

表3

			実施例 Y1-1	実施例 Y1-2	比較例 Y1-1	実施例 Y1-3	実施例 Y1-4	実施例 Y2	比較例 Y2-1	比較例 Y2-2
(A-1)エチレン・ αオレフィン 共重合体	種類		a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2	a-2
変性物(C)の 原料未変性 共重合体	種類		a-1	a-2	—	—	—	a-1	—	—
	1-ブテン含量	モル%	12	12	—	—	—	12	—	—
	極限粘度	dl/g	1.5	1.5	—	—	—	1.5	—	—
	ガラス転移温度	°C	-50	-50	—	—	—	-50	—	—
	結晶化度	%	10	10	—	—	—	10	—	—
	B値	—	1.5	1.1	—	—	—	1.5	—	—
変性物(C)の原 料未変性PE	密度	kg/m ³	885	885	—	—	—	885	—	—
	密度	kg/m ³	—	—	—	965	920	—	965	920
	仕込みMAH量(未変 性共重合体:100wt%)	wt%	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C)変性物	グラフトMAH量	wt%	0.43	0.44	—	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
組成	A-1	重量%	36	36	36	36	36	36	36	36
	(B)水酸化 マグネシウム	重量%	60	60	60	60	60	60	60	60
	シリコーンレジン	重量%	3	3	3	3	3	3	3	3
	(C)変性物	重量%	1	1	—	1	1	3	3	3
	破断点強度	MPa	9	9	8	8	8	10	7	7
	破断点伸び	%(標線間)	700	710	700	620	640	630	550	570
組成物の 物性	ねじり剛性	MPa	30	29	29	44	40	36	50	45
	耐スクラッチ性	O, Δ, ×	O	O	×	O	O	O	O	O
	耐折り曲げ白化	O, ×	O	O	×	O	O	O	O	O

[実施例 Z 1 ~ Z 6、比較例 Z 1 ~ Z 12]

エチレン系共重合体（三井化学株式会社製、商品名タフマー A-1085、密度：885 kg/m³、190℃、2.16 kg 荷重におけるMFR：1.2 g/10分）、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表4に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、

5 樹脂温度190℃で熔融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

この重合体組成物を熔融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラスミル）に電線被覆用ダイスを設置したものを用いて、ダイス温度：220℃、スクリー一回転：30 rpm、押出量：1.6~1.8 kg/hで素線径0.45 mmの

10 軟銅線の7本撚り導体（外径約1.35 mm）の周囲を0.8 mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径3.0 mmの絶縁電線のサンプルを得た。

[垂直燃焼試験（VW-1）]

得られた絶縁電線のサンプルの、絶縁被覆の難燃性を、前出のUL規格に規定されたVW-1垂直燃焼試験により評価した。すなわち図1に示すように、試験

15 装置のチャンバー1内に、試料である長さ17インチの絶縁電線2を垂直に設置するとともに、その下端から13インチ上方の位置にクラフト紙3を貼りつけ、また絶縁電線2の下方には脱脂綿4を置いた。

つぎに、絶縁電線2の前方に配置したバーナー5に着火して、その炎を、図中一点鎖線で示すように絶縁電線2の、下端から3インチ上方の位置に、70°の

20 角度で15秒間、接炎させる燃焼操作を5回繰り返し行い、各回ごとに、絶縁被覆に燃え移った炎が、バーナー5の炎を消してから何秒後に消火したかを測定して、そのうちの最長延焼時間を記録した。

そして以上の試験を3回行って、(1)各試験時の最長延焼時間が3回とも60秒以下であること、(2)絶縁被覆からの延焼によりクラフト紙3が焦げないこと、

25 (3) 燃焼落下物によって脱脂綿4が燃えないこと、の3つの条件を全て満足したものを難燃性良好（合格）、いずれか1つでも満足しなかったものを難燃性不良（不合格）として評価した。また、難燃性の序列をつけるために評価が不合格だったものについて、上記3条件のうちの2つを満足したものを（△）、上記3条件のうちの1つを満足したものを（▲）、上記3条件のうちの全てを満足しないもの

を（×）と区別した。その結果を表 4 に示す。

不合格だったものについては、難燃性の序列に従って被覆厚を増加させることにより合格が期待できる。従って（△）は比較的少ない増加で合格レベルに達することが期待できるが、（▲）、（×）は被覆を相当厚くする必要があるだろう。

表4

導体:素線数/素線径mm=7/0.45、外径=1.35mm、仕上がり径=3.0mm

	比較例 Z1	比較例 Z2	比較例 Z3	比較例 Z4	比較例 Z5	比較例 Z6	比較例 Z7	実施例 Z1	実施例 Z2	実施例 Z3
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
メラミンシアヌレート			10	30			30	40	30	20
ペンタエリスリトール		10			30			20	30	40
ホウ酸亜鉛		10	10			30	30			
垂直燃焼試験 (VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	x	x	x	x	x	x	▲	△	-	-

表4(続き)

	比較例 Z8	比較例 Z9	比較例 Z10	比較例 Z11	比較例 Z12	実施例 Z4	実施例 Z5	実施例 Z6
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	220	220	220	220	220	220	220	220
メラミンシアヌレート		30			30	15	10	5
ペンタエリスリトール			30			5	10	15
ホウ酸亜鉛				30	30			
垂直燃焼試験 (VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	x	▲	▲	▲	▲	△	-	-

1) 数値の単位は重量部である 2) 表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す

[実施例 Z 7～Z 9、比較例 Z 13～Z 15]

タフマー A-1085、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表5に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度190℃で熔融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

- この重合体組成物を熔融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラスミル）に電線被覆用ダイスを設置したものをを用いて、ダイス温度：220℃、スクリー一回転：30rpm、押出量：1.6～1.8kg/hで素線径1.6mmの軟銅線の7本撚り導体（外径約4.8mm）の周囲を1.0mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径6.8mmの絶縁電線のサンプルを得た。そして、得られたサンプルにつき、垂直燃焼試験（VW-1）を前記と同様におこなった。結果を表5に示す。

表5 導体：素線数／素線径mm＝7／1.6、外径＝4.8mm、仕上がり径＝6.8mm

	比較例 Z13	比較例 Z14	比較例 Z15	実施例 Z7	実施例 Z8	実施例 Z9
A-1085	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	150	150	150	150	150	150
メラミンシアヌレート			20	25	20	15
ペンタエリスリトール		20		15	20	25
ホウ酸亜鉛		20	20			
垂直燃焼試験 (VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	×	▲	▲	△	—	—

1) 数値の単位は重量部である。

2) 表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す。

産業上の利用可能性

本発明によれば、優れた破断点強度・破断点伸びを示しかつ可とう性、柔軟性

に優れ、耐スクラッチ性、耐折り曲げ白化性にも優れている熱可塑性樹脂組成物（Y）、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、難燃シート、パイプ、ブロー成形体、難燃壁紙などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線の絶縁体などの電線被覆の用途に好適である。

5

本発明によれば、高度の難燃効果を有する重合体組成物（Z）、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る重合体組成物（Z）は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、シート、パイプ、ブロー成形体などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線の絶縁体などの電線被覆の用途に好適である。

10

請求の範囲

1. 次の (A) ～ (C) からなる事の特徴とする熱可塑性樹脂組成物 (Y) ;
 (A-1) : エチレンと炭素数 3 ～ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体と
 5 (A-2) : (A-1) 以外のエチレン系重合体とを、
 (A-1) / (A-2) = 20 / 80 ～ 100 / 0 の重量比で含んでなるエチレン系共重合体 (A) 20 ～ 64.9 重量%
 (B) 金属水酸化物 35 ～ 70 重量%と、
 10 (C) グラフト変性エチレン系重合体 0.1 ～ 30 重量%。
 2. グラフト変性エチレン系重合体 (C) が不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y)。
 3. グラフト変性エチレン系重合体 (C) が、グラフト量が 0.01 ～ 10 重量%である不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であり、グラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体がエチレンと炭素数 3 ～ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、変性前のエチレン系重合体が以下の性質を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y) ;
 15 (i) 密度 (ASTM D1505, 23℃) が 857 ～ 890 kg/m³ の範囲にあり、
 (ii) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238, 荷重 2.16 kg、190℃) が 0.1 ～ 20 g/10 分の範囲にあり、
 25 (iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : Mw/Mn が 1.5 ～ 3.5 の範囲にある。
 4. エチレン α -オレフィン共重合体 (A-1) が、
 (i) 密度 (ASTM D1505, 23℃) が 855 ～ 910 kg/m³ の範囲にあり、

(i i) 190℃、2.16kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238, 荷重2.16kg、190℃) が0.1~100g/10分の範囲にあり、

(i i i) GPC法により評価される分子量分布の指数: Mw/Mnが1.5~3.5の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y)。

5 5. 熱可塑性重合体 (a a 1) および熱硬化性重合体 (a a 2) から選ばれる少なくとも1種の重合体 (AA): 100重量部に対して、

金属水酸化物 (BB): 50~250重量部

10 トリアジン系化合物 (E): 0.1~40重量部

多価アルコール (F): 0.1~40重量部

の割合で含有することを特徴とする重合体組成物 (Z)。

6. 熱可塑性重合体 (a a 1) がエチレン系重合体であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の重合体組成物 (Z)。

15 7. トリアジン化合物 (E) 及び多価アルコール (F) の重量比率が下記式 (1) の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載の重合体組成物 (Z)。

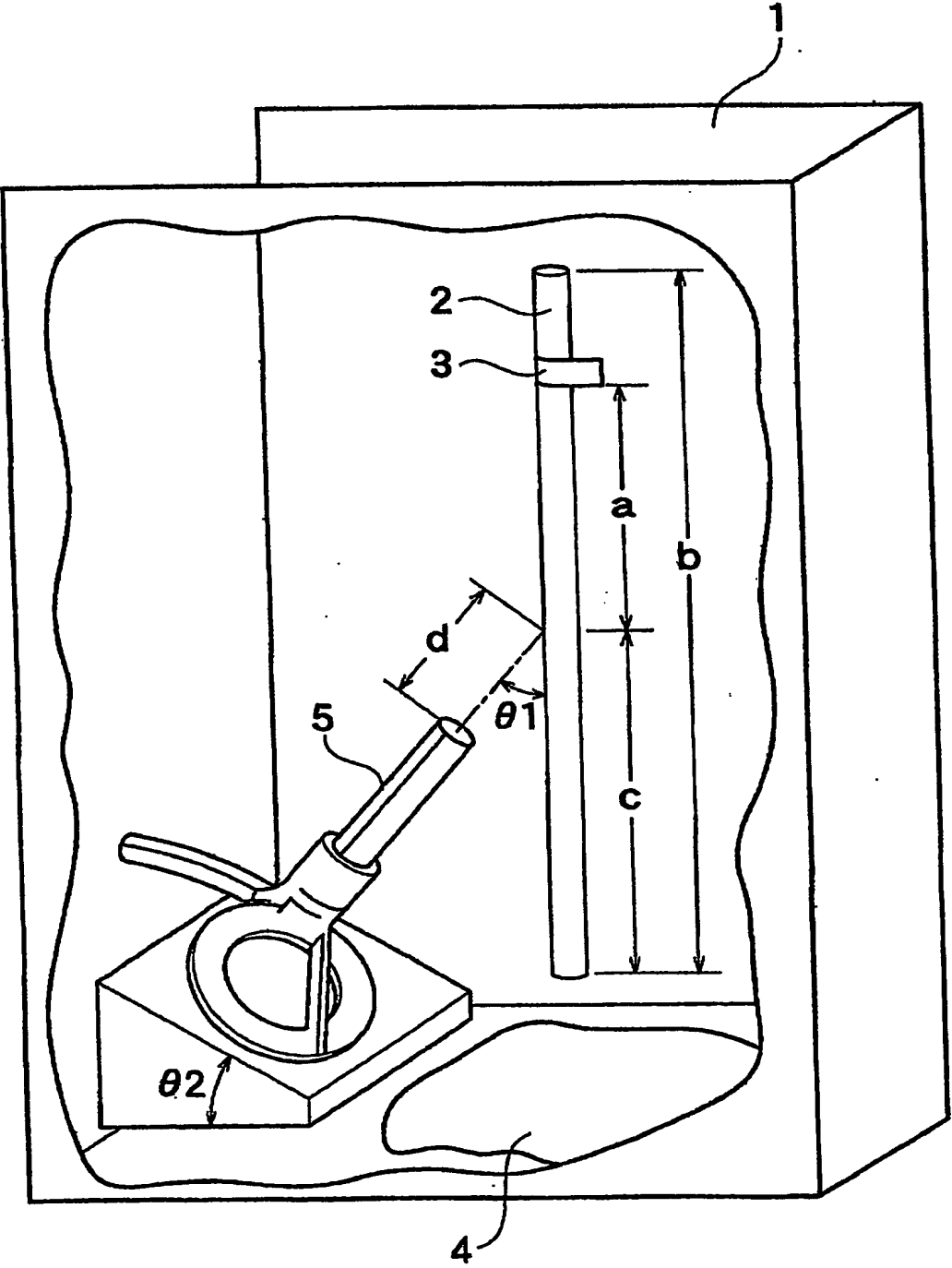
$$(F) / (E) \geq 1 \quad (1)$$

8. 請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y) または請求の範囲第5項から第7項のいずれかに記載の重合体組成物 (Z) からなることを特徴とする成形体。

9. 成形体が電線の絶縁体であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の成形体。

25 10. 成形体が電線のシースであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の成形体。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/08, C08K3/22, C08K5/3495, C08K5/053, H01B3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-18992 A (Unitika Glass Fiber Co., Ltd.), 22 January, 2002 (22.01.02), Full description (Family: none)	1-4
X	JP 2000-272036 A (Ube Industries, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full description (Family: none)	1-4
X	JP 10-237237 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full description (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-251538 A (Fujikura Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full description (Family: none)	1-4
Y	JP 9-221567 A (Chisso Corp.), 26 August, 1997 (26.08.97), Full description (Family: none)	5-7, 8-10
Y	JP 2000-239459 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full description & US 6232377 B1	5-7, 8-10
Y	JP 9-59441 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Full description (Family: none)	5-7, 8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common between claims 1-4 and claims 5-7 is to use a metal hydroxide as an essential ingredient.

However, a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient is not novel because it is disclosed, e.g., in document, JP, 2000-251538, A (Fujikura Ltd.), 2000.09.14.

As a result, the common matter is within the scope of the prior art. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Consequently, there is no matter common between claims 1-4 and claims 5-7. (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

A matter common between claims 1-4 and claims 8-10 is a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient. However, this matter also is not novel. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

A matter common between claims 5-7 and claims 8-10 is a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient. However, this matter also is not novel. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

Therefore, claims 1-10 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/08, C08K3/22, C08K5/3495, C08K5/053, H01B3/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-18992 A(ユニチカグラスファイバー株式会社) 2002. 01. 22, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2000-272036 A(宇部興産株式会社) 2000. 10. 03, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 10-237237 A(住友電気工業株式会社) 1998. 09. 08, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 08. 03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9 3 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-251538 A(株式会社フジクラ)2000.09.14 , 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 9-221567 A(チッソ株式会社)1997.08.26 , 明細書全体 (ファミ リーなし)	5-7,8-10
Y	JP 2000-239459 A(日本ユニカー株式会社)2000.09.05, 明細書全体 & US 6232377 B1	5-7,8-10
Y	JP 9-59441 A(日本ユニカー株式会社)1997.03.04 , 明細書全体 (ファミリーなし)	5-7,8-10

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4と請求の範囲5-7との間に共通の事項は、金属水酸化物を必須成分として使用することである。

しかし、必須成分として金属水酸化物を含有する組成物は、例えば、文献：JP 2000-25153 8 A(株式会社フジクラ)2000.09.14 に記載されているから、新規でない。

その結果、上記共通の事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴となり得ない。このため、請求の範囲1-4と請求の範囲5-7との間に共通の事項はない。(特別ページに続く)

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

請求の範囲1-4と請求の範囲8-10との間に共通の事項は、必須成分としての金属水酸化物を含む組成物であるが、この事項も新規ではなく、特別な技術的特徴となり得ない。

請求の範囲5-7と請求の範囲8-10との間に共通の事項は、必須成分としての金属水酸化物を含む組成物であるが、この事項も新規ではなく、特別な技術的特徴となり得ない。

したがって、請求の範囲1-10は発明の単一性の要件を満たしていない。